

用微波等离子体化学气相沉积法 低温生长织构多晶硅薄膜

贺德衍

(兰州大学物理系 兰州 730000)

Isamu Shimizu

(The Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227, Japan)

摘要 本文报道用微波等离子体沉积/原子氢处理交互进行方法低温制备多晶硅(poly-Si)薄膜及其结构特征和光电特性。X光衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、光吸收、光电导等测量分析表明,柱状晶粒分布致密,呈现良好的(220)择优取向生长。锐利的光吸收边意味着样品中有很低的带尾态密度,光吸收过程主要由晶粒中电子的带间跃迁所支配。小的光电导激活能说明晶界缺陷密度低,晶界势垒小。所有这些都是由于在薄膜生长过程中引入了氢等离子体的周期性原位处理,不仅抑制了非晶态相的形成,促进了晶粒的生长及织构构造的形成,同时也补偿了晶界的悬挂键缺陷。本文还探讨了这种低温织构 poly-Si 薄膜作为光伏材料的应用可能性。

PACC: 8155, 6855, 7360F

1 引言

近年来,各种薄膜半导体材料在制备大面积器件方面已取得了很大的进展。一个新的领域,巨大微电子学(giant microelectronics)也应运而生。在这些材料中,低温下制备的多晶硅(poly-Si)薄膜受到了极大的关注。这一方面是由于它在薄膜晶体管(TFT)、太阳能电池等大面积器件中所具有的应用潜力,另一方面是因为它可以在低温下制备,从而能够利用玻璃等廉价材料作为衬底,易于实现大面积、低成本。

目前已发展的低温制备 poly-Si 薄膜的方法主要有:低压化学气相沉积(LPCVD)^[1]、非晶硅(a-Si)薄膜的热退火或激光退火晶化^[2, 3]、等离子体化学气相沉积(PECVD)^[4]等。其中,PECVD 因其在制备大面积、高均匀度薄膜方面所显示出的巨大优势而引起了人们的重视。然而,与高温生长过程不同,在 PECVD 过程中,晶粒几乎不聚合而难以形成大晶粒结

构,并且还常常伴有非晶体共生.由此而导致的PECVD poly-Si薄膜较差的电子输运特性限制了它们在器件中的应用.另一方面,已有报道表明^[5],用小晶粒 poly-Si 材料制成的TFT,场效应迁移率已高达 $390\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.它的材料是用溅射法生长的 a-Si 薄膜经激光退火晶化而制备的,晶粒尺寸在 40 到几百 nm 之间,一个重要的结构特征是晶粒为柱状且晶界模糊不清.这一结果启发我们有必要从多晶结构出发,重新考虑改善 PECVD 方法制备的小晶粒 poly-Si 薄膜电学特性的途径.

我们已提出了用微波等离子体沉积/原子氢处理交互进行方法在玻璃衬底上低温制备 poly-Si 薄膜,特别是对 P 掺杂样品中的载流子输运特性作了深入的分析研究^[6,7].通过在薄膜生长过程中用氢等离子体周期性原位处理,我们试图促进晶格形成的弛豫过程以抑制非晶相的形成,促进晶粒的生长,同时也期望补偿晶界的悬挂键缺陷以改善其电子状态,最终改善薄膜的电学特性.本文将着重报道原子氢处理在多晶结构形成过程中的作用,研究薄膜的结构特征及其光吸收、光电导特性,探讨它作为光伏材料的应用可能性.

2 实验

2.1 薄膜制备

poly-Si 薄膜样品是用微波等离子体沉积/原子氢处理(沉积/处理)交互进行的方法制备的.选择含 F 的 SiF_4 作为源气体,主要是考虑到 F 所具有的强的化学活性.典型的生长条件为: SiF_4 流量, 60sccm; H_2 流量, 15sccm; 衬底温度, 360 °C; 微波功率, ~ 200W; 生长压力, 53Pa. 与通常的 PECVD 相比较,本工作所用制膜设备有以下几个特点: (1) 采用微波激励

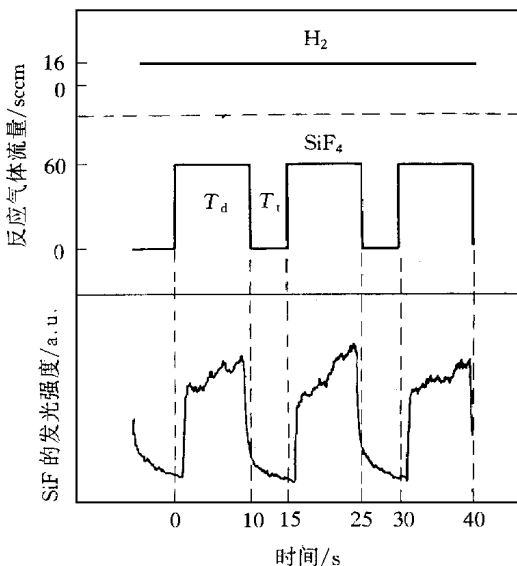


图 1 样品制备过程中源气体供给示意图

每一周期薄膜的生长时间为 T_d ,

原子氢的处理时间为 T_t ;

图中同时给出了在该过程中所观察到的 SiF_4 发光集团的 OES 发光强度随时间的变化

以增加 H_2 的分解,提高薄膜的生长速率.在本文所采用的生长条件下,生长速率达 1nm/s ; (2) 在等离子体产生区采用同轴二重管构型,不锈钢内管防止了原料气体 SiF_4 直接被微波激发、分解,成膜用活性集团 $\text{SiF}_m\text{H}_n (m+n=3)$ 的形成依赖于原子氢与 SiF_4 的碰撞反应,这有利于控制生长条件; (3) 使等离子体发生区与薄膜生长区分离,以减少等离子体中的高能粒子对薄膜生长表面的轰击作用,有利于晶体结构的形成; (4) 采用沉积/处理交互进行模式以促进晶粒生长,并原位补偿晶界的悬挂键缺陷.

为了实现沉积/处理交互进行的沉积方式,采用如图 1 所示的气体供给方式. H_2 被连续地送入等离子体发生腔内,而 SiF_4 是通过计算机控制一高响应质量流量计、脉冲式地进入反应区.因此, SiF_4 的供给时间 T_d 将对应着薄膜的生长,而 SiF_4 停止供给的时间 T_t 将对应着原子氢的处理.图 1 还同时给出了在这一过程中用光学发光谱(OES)方法所观察到的反应区

SiF 发光集团的发光强度随时间的变化(波长约为 440nm), 该结果从一个方面证实了沉积/处理交互进行的薄膜生长过程

2.2 样品测试

利用透射电子显微镜(TEM)、X 光衍射(XRD)、喇曼光谱等对样品的结构特性作了系统的分析; 用红外光吸收(IR), 二次离子质谱(SMS)测量了样品中氢和氟的含量; 用交流常数光电导方法(AC-CPM)测量了样品的光吸收谱; 用霍尔效应, 直流暗电导和光电导等方法测量了样品的电学特性

3 结果与讨论

3.1 结构特性

在用微波等离子体 CVD 连续沉积硅薄膜时, 衬底温度、反应气体的流量比、生长压力及微波功率的变化都会对薄膜的结构产生影响。特别是在生长压力和微波功率保持一定的条件下, 采用不同的衬底温度和不同的反应气体流量比, 薄膜的结构可以是多晶, 也可以是微晶或非晶^[8]。这是因为改变反应气体流量比将改变等离子体中所形成的活性集团的类型和浓度, 而改变衬底温度将使活性集团在生长薄膜表面的反应过程发生变化。因此, 通过改变反应气体的流量比而在等离子体中选择性地形成活性集团, 并结合选择合适的衬底温度, 就可以控制薄膜结构。在衬底温度低于 400 °C 下, 实验发现 SiF₄/H₂ 比例较小时, 生长薄膜表面所发生的主要是以核的形成为主的反应过程, 生长出的硅薄膜是微晶结构, 晶粒大小均匀; 当 SiF₄/H₂ 比例较大时, 生长薄膜表面所发生的主要是以核的生长为主的反应, 由于成核密度小, 所得到的薄膜中尽管存在比较大的晶粒, 但大小不一并有着较大成分的非晶相。

基于上述实验结果, 在沉积/处理交互进行方法中, 选择了连续沉积时有利于核的生长的沉积条件, 通过周期性的引入原子氢处理, 以促进晶格形成的弛豫过程, 抑制非晶相的形成并加速晶粒的生长, 从而在低温下制备出大晶粒织构 poly-Si 薄膜。

在沉积/处理交互进行方法中, 每一周期中的生长时间 T_d 和原子氢的处理时间 T_t 是新引入的两个重要参数。 T_d 的改变对应着每一周期所生长的薄层厚度的变化, 因此考虑到原子氢的有效作用深度, 即使 T_t 保持一定, 原子氢处理的效果也会发生变化。图 2 所示为 T_t 固定为 10s 而改变 T_d 制备的一组样品的 XRD 谱。为了得到可比的实验结果, 样品制备时通过调节总周期数使得它们的厚度大约为 1.6 μ m。由图 2 可见, 所有样品均呈现极佳的 (220) 结晶取向。当 $T_d = 10$ s 时, 对应着每一周期生长的薄层厚度约为 10nm, (220) 衍射峰最强, 意味着薄膜的结晶性和取向性最好。这说明在现有的生长条件下, 原子氢的处理效果主要是在生长表层约 10nm 的范

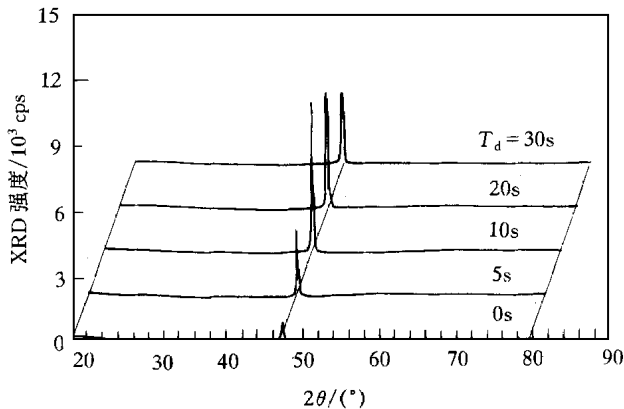


图 2 固定每一周期中原子氢的处理时间 T_t 为 10s, 改变沉积时间 T_d 制备的一组 poly-Si 薄膜的 XRD 谱

围 若固定每一周期所生长的薄层厚度为 10nm, 改变原子氢处理时间 T_i , 可得到相似的结果, 即当 T_i 大约为 10~ 15s 时, 呈现出最佳的处理效果

衬底温度是影响原子氢处理效果的另一个重要参数 在 250~ 400 之间, 衬底温度愈低, 原子氢处理的效果愈明显, 对应的体现最佳处理效果的薄层厚度增大; 当衬底温度较高时, 原子氢处理的效果减弱, 除了对应最佳处理效果的薄层厚度减小外, 薄膜的结晶取向性也变坏

图 3(a) (见图版 D) 是当 T_d 和 T_i 均设定为 10s 时制备的 poly-Si 薄膜的平面 TEM 明场像 作为比较, 图 3(b) (见图版 D) 给出了在其它生长条件完全相同, 连续沉积得到的样品的结果 显然, 用沉积/处理交互进行制备的样品不但晶粒分布均匀、致密, 而且晶粒尺寸显著增大 从 TEM 暗场像测得平均晶粒大小为 100~ 150nm. 在对应的选区电子衍射谱中, 与连续沉积样品的非晶衍射晕环与晶体衍射斑共存情况形成对比, 在沉积/处理制备的样品中, 我们只观察到了晶体衍射斑, 进一步说明了样品具有良好的多晶结构, 表明氢等离子体周期性原位处理的生长模式, 在抑制了非晶态相形成的同时促进了晶粒的生长

3.2 光吸收特性

图 4(见图版 D) 给出了利用 AC-CPM 方法测得的用沉积/处理交互进行方法制备的 poly-Si 薄膜的光吸收谱 作为比较, 在图中还给出了单晶硅(c-Si)及 a-Si:H 薄膜的测量结果^[9, 10]. 不难看出, poly-Si 薄膜除了在所测量的整个光子能量范围内呈现比 c-Si 大的光吸收系数及当光子能量 $h\nu < 1.0\text{eV}$ 时存在有弱的吸收外, 它的光吸收谱形状与 c-Si 是非常相似的 在光子能量范围 $h\nu = 1.0 \sim 1.3\text{eV}$ 呈现锐利的吸收边, 这意味着样品中带尾态密度是非常低的, 因此, 光吸收过程主要是由晶粒中电子的带间跃迁所支配 这也可以认为是在薄膜制备过程中原子氢周期性原位处理的效果, 原子氢的作用使得生长表层中处于晶界的弱(键长和键角偏离四面体硅结合的正常值) Si-Si 键合被正常的 Si-Si 键合所取代, 硅的悬挂键缺陷也被原子氢所补偿, 因此样品中的带尾态密度低, 吸收边变得非常锐利 与 c-Si 相比较, poly-Si 薄膜所表现出的较大的光吸收系数除了有晶粒相对较小的原因外, 如图 2 和图 3(a) 所示的织构结构特征所造成的光子限域效应也是一个重要的原因

3.3 光电导特性

图 5(见图版 D) 给出了上述样品的暗电导率(实点)及在不同入射光子通量 F 下的光电导率(空点)随温度的变化关系 从不同温度区域求得的电导激活能 ΔE 同时也标在了图中 可见, 暗电导率的激活能为 0.60eV, 这非常接近于 c-Si 禁带宽度的二分之一, 并与图 4 中光吸收谱的测量结果是一致的, 进一步说明了样品具有良好的结晶性和低的缺陷态密度 光电导率随温度的变化可分为几个不同的区域, 对应着不同的传导与复合过程而得到了不同的激活能 但激活能都是很小的 ($< 80\text{meV}$), 这一方面说明样品中的带尾态密度低、能量分布范围(带尾态宽度)非常窄, 另一方面, 在多晶结构中, 光电导激活能主要取决于晶界缺陷所形成的晶界势垒, 因此, 图 5 还说明了样品中的晶界缺陷态密度是很低的 从光电流 I_p 随入射光子通量 F 的变化我们发现, 在所测量的温度范围内满足 $I_p \propto F^\alpha$, 其中 α 接近为 1, 说明样品中的光电导复合过程主要由单分子复合所支配

图 4 和图 5 所示的光吸收及光电导特性启发我们进一步探讨这种 poly-Si 薄膜作为光伏材料在器件中的应用可能性 断面 TEM 测量发现, 晶粒是呈现沿着垂直于衬底平面方向的柱状^[6], 所以在这个方向上晶界应很少, 选择太阳电池这样的纵方向器件可望能够得到良

好的载流子输运特性 电池的下电极采用在玻璃衬底上电子束蒸发一层金属 Cr 薄膜, 在 Cr 电极之上, 用沉积/处理方法首先沉积一层 P 掺杂 poly-Si 薄膜 这除了有形成良好的欧姆接触的考虑以外, 从多晶生长方面考虑, 在非晶结构衬底上, 薄膜生长初期有非晶态结构形成^[6], 因此, 我们期待着借助 PH₃ 掺杂有利于结晶核的形成^[11]. 在 P 掺杂 poly-Si 薄膜之上, 类似于 c-Si 的外延生长, 形成一个完整的本征 poly-Si 激活层 上电极采用电子束蒸发沉积的半透明的 Pt 薄膜, 厚度大约为 20 nm, 透过率 20~ 25%. 图 6 给出了在无偏光条件下测得的这样一个肖特基太阳能电池的量子效率 本征 poly-Si 的厚度仅为 1 μ m. 可以看出, 在长波区域有着良好的响应, 说明用这种材料制作叠层太阳能电池的底部电池有很大的应用潜力 由于实验条件所限, 我们并没有细致地优化器件参数 在 AM 1 光照条件下电池的开路电压 V_{oc} 仅为 0.25V, 但考虑到激活层厚度仅为 1 μ m, 我们却得到了相对大的短路电流 I_{sc} = 11.88mA/cm². 这说明在这种织构 poly-Si 薄膜中少子寿命较长, 织构结构可能对光子也具有量子限域作用

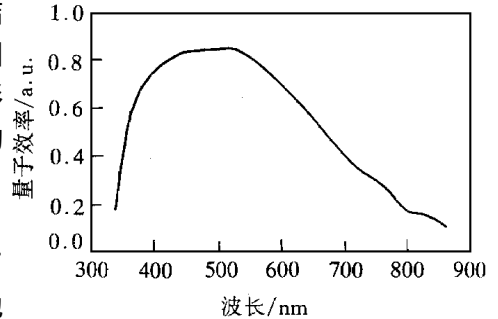


图 6 在无偏光条件下测得的 Pt/poly-Si 肖特基太阳能电池的量子效率

4 结论

用微波等离子体沉积/原子氢处理交互进行方法低温制备了 poly-Si 薄膜 用 XRD、TEM 等对其结构特性测量分析表明, 晶粒分布致密, 呈现良好的(220)择优取向生长 光吸收谱中锐利的光吸收边说明样品有非常低的带尾态密度, 光吸收过程主要由晶粒中电子的带间跃迁所支配 随温度变化的光电导率所呈现的小的激活能表明晶界缺陷密度低, 晶界势垒小 所有这些都是因为, 在薄膜生长过程中氢等离子体的周期性原位处理, 不仅抑制了非晶态相的形成, 促进了晶粒的生长及织构构造的形成, 同时也补偿了晶界的悬挂键缺陷

参 考 文 献

- [1] C. A. Dimitriadis, J. Stoemenos, P. A. Coxon *et al.*, *J. Appl Phys*, 1993, **73**: 8402
- [2] T. E. Dyer, J. M. Marshall and J. F. Davies, *Philos Mag*, 1994, **B69**: 509.
- [3] P. Mei, J. B. Boyce, M. Hack *et al.*, *J. Appl Phys*, 1994, **76**: 3194
- [4] K. C. Wang, H. L. Hwang, P. T. Leong *et al.*, *J. Appl Phys*, 1995, **77**: 6542
- [5] S. Shirai and T. Serikawa, *IEEE Trans Electron Devices*, 1992, **ED-39**: 450
- [6] D. He, S. Ishihara and I. Shimizu, *Jpn. J. Appl Phys*, 1993, **32**: 3370
- [7] D. He, N. Okada, C. M. Formann *et al.*, *J. Appl Phys*, 1994, **76**: 4728
- [8] M. Nakata, A. Sakai, T. Uematsu *et al.*, *Philos Mag*, 1991, **B63**: 87.
- [9] H. J. Hovel, *Semiconductors and Semimetals*, Orlando: Academic, 1975, **11**: 10
- [10] M. Azuma, T. Yokoi, I. Shiiya *et al.*, *J. Non-Cryst Solids*, 1993, **164~ 166**: 47.
- [11] T. Matsuyama, M. Tanaka, S. Tsuda *et al.*, *Jpn. J. Appl Phys*, 1993, **32**: 3720

Low-Temperature Deposition of Textured Polycrystalline Silicon Films by Layer-by-Layer Technique

He Deyan

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Isamu Shimizu

*(The Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227, Japan)*

Received 19 June 1997, revised manuscript received 25 September 1997

Abstract Thin-film poly-Si materials were deposited by a layer-by-layer technique at low substrate temperature, 360 °C. Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) measurements show that a textured structure with a well orientational packing of the columnar grains has been formed by this deposition technique. The grain boundaries are modulated and the grain size is enlarged. The band-tail states are found to be decreased through alternating current constant photocurrent method (AC-CPM) measurements. The temperature dependent photoconductivity confirms that the grain boundary barriers are reduced to a large degree. All of these are attributed to the improvement of the low-temperature relaxation of the silicon networks between the grains by the layer-by-layer atomic hydrogen treatment, leading to significant growth of the grains and in situ passivation of the grain boundary defects. Furthermore, the high internal quantum efficiency and good red response of Schottky barrier cells are indicative of the potential applications of these poly-Si films in multi-junction solar cells.

PACC: 8155, 6855, 7360F